

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Deutsche
Demokratische
Republik



Amt
für Erfindungs-
und Patentwesen

PATENTSCHRIFT 119 138

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

Zusatzpatent zum Patent: -

Anmeldetag: 12.05.75
(WP B 01 j / 185 946)

Priorität: -

Ausgabetag: 12.04.76

Int. Cl.:
B 01 j, 11/18

Int. Cl.2:
B 01 J, 23/96

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Erfinder: Meye, Dipl.-Chem. Dr. Horst;
Naumann, Dipl.-Chem. Dr. Hans-Joachim;
Schaefer, Dipl.-Chem. Dr. Hans;
Schubert, Dipl.-Chem. Rainer;
Blume, Dipl.-Chem. Dr. Hermann, verstorben

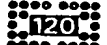
Inhaber: Meye, Dipl.-Chem. Dr. Horst;
Naumann, Dipl.-Chem. Dr. Hans-Joachim;
Schaefer, Dipl.-Chem. Dr. Hans;
Schubert, Dipl.-Chem. Rainer;
Blume, Elfriede;
Blume, Helga;
Blume, Susanne;
Blume, Werner;
Blume, Sonja;
Ballhausen, Herbert;
Lunau, Dipl.-Chem. Jürgen;
Pfeifer, Adolf;
Pohl, Dr. Gerhard

Verfahren zur Reaktivierung verbrauchter palladium- und karbonat-
haltiger Trägerkatalysatoren für selektive Hydrierprozesse

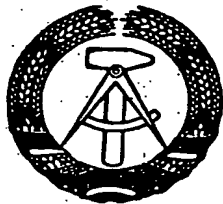
119 138

12 Seiten

(52) Ag 141 76 DDR - 7190



Deutsche
Demokratische
Republik



Amt
für Erfindungs-
und Patentwesen

PATENTSCHRIFT 119 138

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 3 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

Zusatzpatent zum Patent: -

Anmeldetag: 12.05.75
(WP B 01 j / 185 946)

Priorität: -

Ausgabetag: 12.04.76

Int. Cl.:
B 01 j, 11/18

Int. Cl.2:
B 01 J, 23/96

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Erfinder: Meye, Dipl.-Chem. Dr. Horst;
Naumann, Dipl.-Chem. Dr. Hans-Joachim;
Schaefer, Dipl.-Chem. Dr. Hans;
Schubert, Dipl.-Chem. Rainer;
Blume, Dipl.-Chem. Dr. Hermann, verstorben

Inhaber: Meye, Dipl.-Chem. Dr. Horst;
Naumann, Dipl.-Chem. Dr. Hans-Joachim;
Schaefer, Dipl.-Chem. Dr. Hans;
Schubert, Dipl.-Chem. Rainer;
Blume, Elfriede;
Blume, Helga;
Blume, Susanne;
Blume, Werner;
Blume, Sonja;
Ballhausen, Herbert;
Lunau, Dipl.-Chem. Jürgen;
Pfeifer, Adolf;
Pohl, Dr. Gerhard

Zur PS Nr. 119.138.....

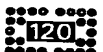
ist eine Zweitschrift erschienen

(~~Erteilung~~ Bestätigt gem. § 6 Abs. 1 d. Änd. Ges. z. Pat. Ges.)

119 138

12 Seiten

(52) Ag 141 76 DDR - 7190



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reaktivierung verbrauchter palladium- und karbonathaltiger Trägerkatalysatoren für selektive Hydrierprozesse, insbesondere nach DDR-Patent 51 635, 69 583 und 85 341, deren Träger neben Aluminiumoxid und Erdalkalioxiden bzw. -hydroxiden auch Erdalkalikarbonat enthalten und die nach herkömmlichen Methoden nicht mehr regenerierbar sind.

Es ist bekannt, daß heterogene Katalysatoren, unabhängig davon, für welchen Prozeß sie eingesetzt werden, im Verlauf ihres technischen Einsatzes je nach der Natur und der Qualität der Einsatzprodukte, den Einsatzbedingungen und den Katalysatoreigenschaften mehr oder weniger schnell deaktiviert werden. Der Aktivitätsverlust tritt ein einerseits durch die Blockierung der aktiven Oberfläche durch Ablagerungen, die aus Verunreinigungen in den Einsatzprodukten herrühren und durch die stets in geringem Umfang ablaufenden Oligomerisierungs- bzw. Polymerisations- sowie Spaltreaktionen entstehen, und andererseits durch chemische und/oder physikalische Veränderungen der Katalysatoren oder ihrer Aktivkomponenten. In der Regel können diese Katalysatoren durch geeignete Regenerations- oder Reaktivierungsverfahren mehrfach wieder aktiviert werden, wobei unter Regeneration gewöhnlich die Beseitigung vor allem der C-haltigen Ablagerungen verstanden wird. Da aber parallel zur Desaktivierung durch Ablagerung stets auch eine durch physikalische und chemische Veränderung der Katalysatoren wie eine die Rekristallisation der Aktivkomponenten, Strukturänderungen der Träger oder chemische Reaktion erfolgt, ist die Anzahl der möglichen

Regenerationen begrenzt. Bei der umfassenderen Reaktivierung werden außerdem noch, vor allem durch zusätzliche chemische Maßnahmen, die eingetretenen, desaktivierenden physikalischen und chemischen Veränderungen weitestgehend rückgängig gemacht.

Es ist bekannt, daß palladium- und karbonathaltige Trägerkatalysatoren mehrfach regeneriert werden können. Reaktivierungsverfahren, wie sie z. B. bei edelmetallhaltigen Reforming- oder Isomerisierungskatalysatoren angewendet werden, sind dagegen für diesen Katalysatortyp unbekannt. Die bekannten Reaktivierungsverfahren schließen alle eine Behandlung mit Halogenen, Halogenverbindungen oder anderen reaktionsfähigen Stoffen ein, die bei selektiven Hydrierkatalysatoren, offensichtlich als Folge der chemischen Veränderung der Katalysatoroberfläche, zu einer starken Verminderung der Selektivität und einer Zunahme der Hydropolymerisationsaktivität führen.

Das wichtigste Verfahrensprinzip bei der Regeneration besteht im vorsichtigen Abbrennen der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen in einem Inertgasstrom, der eine definierte Menge Sauerstoff enthält, damit der Oxydationsprozeß unter Kontrolle gehalten werden kann. Um einerseits ein kontrolliertes und andererseits aber auch ein möglichst vollständiges Abbrennen der Ablagerungen abzusichern, arbeiten zahlreiche Verfahrensvarianten nach einem Stufenprogramm, wobei von Stufe zu Stufe die Temperatur und/oder der Sauerstoffpartialdruck systematisch erhöht werden.

Je nach Verfahren bzw. Verfahrensstufe schwanken die angewendeten Sauerstoffkonzentrationen von 0,2 bis 50,0 Vol.-%, die Temperatur bewegt sich in den Grenzen von 140 bis 650 °C, der angewendete Druck variiert zwischen 1 und 10 at, und die Volumengeschwindigkeit des Regenerationsgases wird bis zu ca. 10000 v/vh angegeben (siehe DDR-Patent 51 635, BRD-OS 1954899 und 2018244, US-Patent 3 219 587 und 3 764 558). Als Inertgas dient in der Regel Stickstoff oder ein Gemisch von Stickstoff und Wasserdampf (siehe DDR-Patent 68 681). Nach den BRD-OS 2 018 244 und 2 028 202 wird der oxydativen

Behandlung eine Wasserwäsche angeschlossen, um Sulfationen zu entfernen, die bei der Oxydation entstanden sein können. Die Wäsche mit Wasser wird bei normalem oder erhöhtem Druck und bei Temperaturen bis zu 250 °C durchgeführt.

Bekannt sind weiterhin Regenerationsverfahren, die die kohlenstoffhaltigen Ablagerungen durch eine Wäsche bzw. Extraktion mit geeigneten, stabilen Kohlenwasserstoffen von der Katalysatoroberfläche entfernen, so z. B. mit Destillatöl bei Temperaturen bis zu 427 °C und Drücken bis zu 210 at (siehe BRD-OS 1 542 236 und 2 029 570).

Die Betriebsphasen werden bei diesen Verfahren durch eine zunehmende irreversible Desaktivierung von Regeneration zu Regeneration kürzer, bis schließlich die Katalysatoren aus ökonomischen oder technischen Gründen durch neue ersetzt werden müssen.

Diese verbrauchten palladiumhaltigen Selektivhydrierkatalysatoren werden dann zur Rückgewinnung des Edelmetalls aufgearbeitet. Um die Palladiumverluste zu minimieren, müssen die Katalysatorformlinge gemahlen und anschließend teilweise oder vollständig aufgelöst werden. Für diesen Aufschluß verwendet man Alkalien oder starke Mineralsäuren. Daneben spielen auch metallurgische Rückgewinnungsverfahren eine Rolle. Für den sauren Aufschluß von Palladium-Aluminiumoxidkatalysatoren wird beispielsweise heiße, wenigstens 60%ige Schwefelsäure oder 15- bis 25%ige und auch höherprozentige Salpetersäure bei 100 bis 115 °C verwendet. Diese relativ hohen Säurekonzentrationen und Temperaturen sind erforderlich, um das Palladium aufzulösen; denn selbst durch Salpetersäure mit der Dichte 1,2 (entsprechend etwa 30 Masse-% HNO_3) wird Pd auch in der Hitze nur noch langsam aufgelöst (siehe Gmelin, 8. Aufl., Verlag Chemie, Berlin 1941, Syst.-Nr. 65 Palladium, Seite 111). Die Träger gehen unter diesen Bedingungen weitestgehend oder vollständig in Lösung. Es ist außerdem bekannt, daß karbonathaltige, geformte Katalysatoren schon durch verdünnte Mineralsäuren zerstört bzw. aufgelöst werden.

Die wesentlichen Mängel der nach dem Stand der Technik praktizierten Verfahrensweisen, nämlich oxydative oder extraktive Regeneration und Rückgewinnung des Palladiums aus den nicht mehr regenerierbaren Selektivhydrier-Katalysatoren, bestehen darin,

- daß physikalische Veränderungen der Aktivkomponente, z. B. die Rekristallisation des Palladiums, nicht rückgängig gemacht werden;
- daß die für diese Katalysatortypen vergleichsweise teuren Träger bei der Rückgewinnung vernichtet werden müssen, obwohl sie hinsichtlich ihrer Struktur, Textur, mechanischer Festigkeit u. a. für die Katalysatorqualität wesentlichen Parameter keine irreversiblen Veränderungen aufweisen;
- daß durch die notwendige Rückgewinnung zwangsläufig Palladiumverluste entstehen, die oft recht erheblich sind.

Bedingt durch diese Nachteile ist das Interesse an leistungsfähigen Reaktivierungsverfahren für diese Katalysatortypen groß.

Zweck der Erfindung ist es, verbrauchte palladium- und karbonathaltige Trägerkatalysatoren für selektive Hydrierprozesse, die durch bekannte Regeneriervverfahren nicht mehr in ausreichendem Maße aktiviert werden können und die in der chemischen Industrie in erheblichem Umfang anfallen, weiter als Selektivhydrierkatalysatoren zu nutzen, ohne daß Edelmetallverluste eintreten oder der Träger zerstört werden muß.

Es bestand somit die Aufgabe, ein Verfahren zur Reaktivierung verbrauchter palladium- und karbonathaltiger Trägerkatalysatoren für Hydrierprozesse, insbesondere zur selektiven Hydrierung von Phenol, zu entwickeln, durch das außer der Entfernung kohlenstoffhaltiger Ablagerungen organischen Ursprungs und nichtmetallischer Katalysatorgifte durch oxydative Regeneration auch eine vollständige oder partielle Neuverteilung des Palladiums auf der Trägeroberfläche und damit die Beseitigung der eingetretenen Rekristallisation erreicht wird, ohne daß die für den katalytischen Prozeß

wesentlichen physikalischen, chemischen oder mechanischen Eigenschaften der Katalysatoren negativ verändert werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Katalysatoren nach der oxydativen Regeneration einer Zwischenreduktion unterworfen, danach mit einer verdünnten Salpetersäure, die gegebenenfalls eine geringe Menge einer Palladiumverbindung enthält, behandelt und abschließend getrocknet, getempert und, beispielsweise in einem Wasserstoffstrom, reduziert werden.

Es wurde gefunden, daß eine Neuverteilung des Palladiums ohne Verminderung der mechanischen Festigkeit, der Selektivität und Aktivität durch Zwischenreduktion der abgebrannten Katalysatoren und nachfolgende Tränkung der Katalysatorformlinge mit verdünnter Salpetersäure bewirkt wird. Der salpetersauren Tränklösung kann gegebenenfalls noch etwas Palladiumnitrat zugesetzt werden. Es wurde weiter gefunden, daß sich die bei der Reaktivierung erzielte Palladiumdispersität durch die Salpetersäurekonzentration bei der Nachbehandlung variieren läßt.

Diese Wirkungen sind zweifellos überraschend, denn nach dem Stand der Technik mußte erwartet werden, daß durch die Behandlung mit verdünnter Salpetersäure einerseits das auf dem Träger befindliche Palladium nicht gelöst wird und damit nicht neu verteilt werden kann und andererseits der karbonathaltige Träger, selbst unter milden Bedingungen, seine mechanische Festigkeit verliert. Außerdem mußte erwartet werden, daß sich durch diese Behandlung vor allem die Acidität des Katalysators verändert und damit die Selektivität verschlechtert.

Erfindungsgemäß kann die Zwischenreduktion sowohl im Wasserstoffstrom bei Temperaturen bis 300 °C und Volumengeschwindigkeiten von 500 bis 1000 v/vh als auch durch Tränkung mit einer 5 bis 10%igen Hydrazinhydratlösung bei Raumtemperatur und anschließender Trocknung bei 120 °C erfolgen.

Bei der nachfolgenden erfindungsgemäßen Säurebehandlung werden die Katalysatorformlinge entsprechend ihrer Wasseraufnahmekapazität mit einer verdünnten Salpetersäure behandelt, die wenigstens 2 und maximal 15 Masse-% HNO_3 pro Liter sowie 0 bis 100 Masse-% der bereits vorhandenen Pd-Menge enthält. Diese Tränkung wird bei Temperaturen zwischen 20 und 80 °C durchgeführt und die Tränkzeit darf 120 Min. nicht übersteigen. Als besonders günstig haben sich folgende Tränkbedingungen erwiesen:

Salpetersäurekonzentration	5-12 Masse-%/l
Temperatur	20-50 °C
Tränkzeit	20-60 Minuten
nachgetränkte Palladiummenge	0-33 Masse-% bezogen auf das bereits im Katalysator enthaltene Palladium.

Nach der Tränkung wird der Katalysator in an sich bekannter Weise 12 Std. bei 120 °C getrocknet und 6 Std. bei 450 °C getempert. Die abschließende Aktivierung wird in an sich bekannter Weise mit Wasserstoff bzw. einen wasserstoffhaltigen Gas bei Temperaturen von 100 bis 300 °C unter Prozeßbedingungen durchgeführt. Die nach diesem Verfahren reaktivierten Palladiumkatalysatoren für die selektive Hydrierung von Phenol in der Gasphase werden unter den gleichen Bedingungen eingesetzt wie die Originalkatalysatoren z. B. gemäß den DDR-Patenten 51 635, 69 583 und 85 341. Sie erreichen sowohl hinsichtlich ihrer Selektivität als auch bezüglich ihrer Aktivität und ihres Aktivitäts-Zeit-Verhaltens die Leistungskennziffern der Originalkatalysatoren. Die katalytische Prüfung der erfindungsgemäß reaktivierten Katalysatoren zeigt, daß bei einer Reaktionstemperatur von 120 bis 170 °C, Atmosphärendruck oder leicht erhöhtem Druck, einem molarem Wasserstoff-Phenolverhältnis von 10 : 1 bis 25 : 1 und einer Katalysatorbelastung von 0,15 bis 0,3 kg Phenol/l Katalysator • Std. der Phenolumsatz bei über 98 % und die Cyclohexanonausbeute bei 95 % und darüber liegen. Die Betriebszeit bis zur 1. Regeneration beträgt 2000 bis 2600 h.

Die Vorteile, die durch das erfindungsgemäße Reaktivierungsverfahren gegenüber der bisherigen Verfahrensweise eintreten, bestehen darin,

- daß die leistungsfähigen aber teureren palladium- und karbonathaltigen Trägerkatalysatoren wesentlich länger technisch genutzt werden können;
- daß der Palladiumbedarf und die Palladiumverluste wesentlich vermindert werden und
- daß die Herstellung des vergleichsweise teuren Trägers entfällt.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung des erfindungsgemäßen Gedankens, schränken diesen aber nicht ein.

Beispiel 1:

300 g eines verbrauchten Katalysators, der 0,57 Masse-% Palladium, 9,4 Masse-% Kohlenstoff und 5,4 Masse-% Kohlendioxid auf einem $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger enthielt, wurden in einem Röhrenofen in einem Gasstrom aus 80 l Stickstoff und 180 l Wasserdampf pro Stunde auf 450 °C erwärmt. Dann wurde der Stickstoff in dem Maße durch Luft ersetzt, daß die Temperatur in der Katalysatorschicht 480 °C nicht überstieg. Sobald im Gasausgang keine Verbrennungsprodukte mehr nachweisbar waren, wurde im Luftstrom auf Raumtemperatur abgekühlt. Die eingesetzten, verbrauchten Katalysatorformlinge hatten einen durchschnittlichen Berstdruck von 1074 kp/cm^2 und zeigten bei der Röntgenstrukturanalyse die Interferenzen von Calcit und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Die regenerierten Katalysatorformlinge wurden mit 110 ml einer 5%igen wäßrigen Hydrazinhydratlösung getränkt und anschließend 12 Std. bei 120 °C getrocknet. Danach wurde diese Katalysatormenge mit 110 ml einer wäßrigen Lösung bei 50 °C getränkt, die 0,2 g Salpetersäure und 0,68 g Palladiumnitrat enthielt. Nach 30 Minuten wurde der getränkte Katalysator 24 Std. bei 120 °C getrocknet und anschließend 6 Std. bei 450 °C getempert. Der Berstdruck des so reaktivierten Katalysators lag im Durchschnitt bei 1068 kp/cm^2 . 100 g des

reaktivierten Katalysators wurden in einem Prüfreaktor eingebaut und 20 Std. mit Wasserstoff bei 185 °C behandelt. Nach Einstellung einer Temperatur von 130 bis 150 °C wurden pro Stunde 75 l Wasserstoff und 4,5 l dampfförmiges Phenol über den Katalysator geleitet. 98,0 bis 99,5 % des Phenols wurden hydriert wobei 95 bis 97 % Cyclohexanon und durchschnittlich 2 bis 3 % Cyclohexanol anfielen.

Beispiel 2:

300 ml des verbrauchten Katalysators wurden wie im Beispiel 1 im Stickstoff-Wasserdampf-Luftstrom regeneriert und mit einer 5%igen Hydrazinhydratlösung reduziert. Bei der salpetersauren Nachtränkung wurden der Tränklösung 16,9 g Salpetersäure und 0,68 g Palladiumnitrat zugesetzt. Die weitere Behandlung und die katalytische Prüfung erfolgte wie im Beispiel 1. Der Phenolumsatz lag bei über 97 %. Im Durchschnitt wurden 95,5 % Cyclohexanon und 2,6 % Cyclohexanol gebildet. Der reaktivierte Katalysator hatte einen Berstdruck von 998 kp/cm².

Beispiel 3:

300 ml verbrauchter Katalysator wurden bei 450 - 480 °C im Stickstoff-Luftstrom von den kohlenstoffhaltigen Ablagerungen befreit. Die Zwischenreduktion erfolgte im Wasserstoffstrom bei 300 °C in einem Röhrenofen und einer Volumengeschwindigkeit von 1000 v/vh. Der reduzierte Katalysator wurde anschließend mit 110 ml einer 8%igen Salpetersäure getränkt, bei 120 °C getrocknet und bei 450 °C getempert. Die katalytische Prüfung erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1. Der Phenolumsatz lag bei über 97 %, wobei im Durchschnitt 95,3 % Cyclohexanon und 2,65 % Cyclohexanol gebildet wurden.

Beispiel 4:

1500 g verbrauchter Katalysator wurden wie im Beispiel 1 regeneriert und mit Hydrazinhydratlösung reduziert. Je 150 ml des reduzierten Katalysators wurden mit 55 ml einer wässrigen Lösung getränkt, die 0,30 g Palladiumnitrat und unterschiedliche Mengen Salpetersäure enthielten. Außerdem wurden die

Tränktemperatur und die Tränkzeit variiert. Die nachfolgende Trocknung, Temperung und Reduktion erfolgte wie im Beispiel 1. Von den einzelnen reaktivierten Katalysatorproben wurden der durchschnittliche Berstdruck und die Palladiumdispersität bestimmt. Als Maß für die Metalldispersität diente der sog. F-Wert, der das Verhältnis exponierter Palladiumatome zur Gesamt-Palladiumatomzahl ausdrückt und der mit Hilfe der bekannten Wasserstofftitrationmethode ermittelt wurde. Die Werte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

HNO ₃ -Menge in g	Tränkzeit in Min.	Tränktemp. in °C	Berstdruck in kp/cm ²	F-Wert
4,6	60	30	1097	0,22
4,6	30	50	1130	0,23
4,6	60	80	987	0,25
6,0	30	50	1075	0,31
8,5	30	50	1071	0,27
8,5	90	80	920	0,29
8,5	120	80	752	0,29
14,5	30	50	528	0,21
20,0	30	50	372	0,18
2,4	60	80	1089	0,14
0,0	60	80	1070	0,11

Beispiel 5:

300 ml verbrauchter Katalysator werden wie im Beispiel 1 regeneriert und ohne Zwischenreduktion mit 110 ml einer wäßrigen Lösung, die 0,2 g Salpetersäure und 0,68 g Palladiumnitrat enthielt, 30 Min. bei 50 °C nachbehandelt, bei 120 °C getrocknet und bei 450 °C geglüht. 100 g dieses nachbehandelten Katalysators wurden unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1 katalytisch geprüft. Es wurde ein Phenolumsatz von 89,4 % erreicht. Die Cyclohexanonausbeute lag bei 83 %. Daneben fielen durchschnittlich 6 % Cyclohexanol an.

Beispiel 6:

300 g verbrauchter Katalysator wurden mit einem Stickstoff-Wasserdampf-Luftgemisch bei 450 bis 480 °C unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1 regeneriert und ohne Zwischenreduktion und ohne Nachbehandlung mit Salpetersäure 20 Std. bei 185 °C im Wasserstrom reduziert. Die anschließende katalytische Prüfung erfolgte wie im Beispiel 1. Der Phenolumsatz lag anfangs bei 86,3 %. Das Hydrierprodukt enthielt neben dem unumgesetzten Phenol 80,7 % Cyclohexanon und 5,4 % Cyclohexanol. Schon nach 270 Betriebsstunden war der Phenolumsatz, selbst bei einer Betriebstemperatur von 150 °C, auf 55,8 % gesunken.

Beispiel 7:

110 g des verbrauchten Katalysators wurden als Vergleichskatalysator zu den reaktivierten Varianten in den Versuchsreaktor eingebaut und gemäß Beispiel 1 auf seine katalytische Aktivität geprüft. Am Anfang wurden 73,9 % des Phenol hydriert. Nach 35 Betriebsstunden wurden noch 55,2 % und nach 70 Betriebsstunden nur noch 38,1 % des Phenols umgesetzt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Reaktivierung verbrauchter palladium- und karbonathaltiger Trägerkatalysatoren für selektive Hydrierprozesse, wobei die kohlenstoffhaltigen Ablagerungen durch oxydative Regeneration beseitigt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren nach der oxydativen Regeneration einer Zwischenreduktion unterworfen, danach mit einer verdünnten Salpetersäure, die gegebenenfalls eine geringe Menge einer Palladiumverbindung enthält, behandelt und abschließend getrocknet, getempert und, beispielsweise im Wasserstoffstrom, reduziert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenreduktion mit Wasserstoff bei Temperaturen von 20 bis 300 °C, Drücken von 1 bis 1,5 ata und Strömungsgeschwindigkeiten von 500 bis 1000 v/vh durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenreduktion bei Raumtemperatur durch Tränkung mit einer wäßrigen 5 bis 10%igen Hydrazinhydratlösung durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der verdünnten Salpetersäure 2 bis 15 $\text{V}\%$, vorzugsweise 5 bis 12 Masse-%, beträgt. $\text{V}\text{Masse-}$
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Tränkung mit verdünnter Salpetersäure entsprechend der Wasseraufnahmekapazität der Katalysatorformlinge erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Tränkung mit verdünnter Salpetersäure bei Temperaturen von 20 bis 80 °C, insbesondere von 20 bis 50 °C, erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der verdünnten Salpetersäure 0 bis 100 Masse-%, insbesondere 0 bis 33 Masse-%, der bereits auf dem Katalysator vorhandenen Palladiummenge in Form von Palladiumnitratlösung zugesetzt wird.

THIS PAGE BLANK (USPTO)